

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Cite No. 2.

(11)Publication number : 2002-134416

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
C30B 25/02  
C30B 29/38  
H01S 5/323

(21)Application number : 2000-319949

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : MIKI TAKESHI  
IWATA HIROKAZU  
SARAYAMA SHOJI

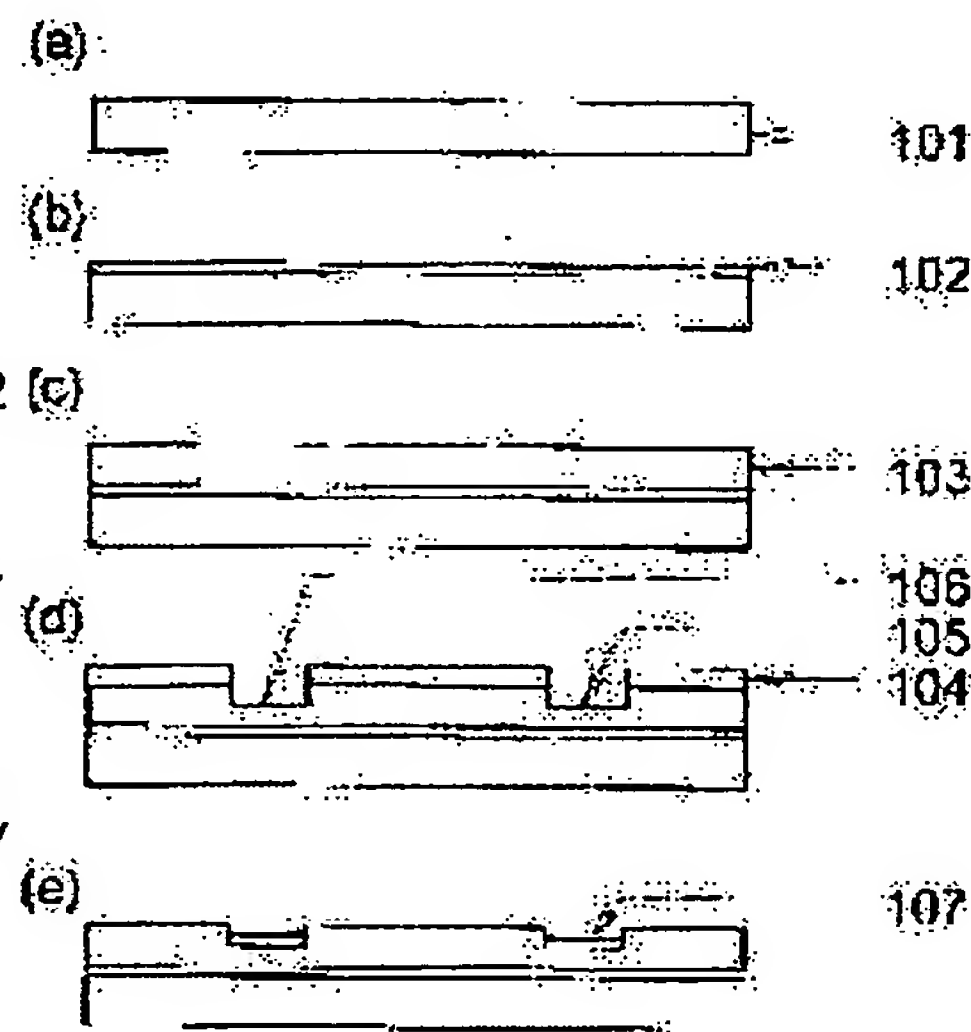
### (54) METHOD FOR EPTAXIALLY GROWING AND PRODUCING P-TYPE III NITRIDE, AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

#### (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a method for epitaxially growing p-type III nitride, while making the most use of stabilization of p-type dopant take-in site through simultaneous doping.

**SOLUTION:** A well-cleaned sapphire substrate 101 is secured to a susceptor in a reaction container. After the container is evacuated, thermal cleaning is carried out in a hydrogen atmosphere. Subsequently, TMG 30  $\mu$ mol/min as a Ga source, ammonia 2LM as an N source, and N<sub>2</sub> 15LM and H<sub>2</sub> 5LM as a carrier gas are supplied at a substrate temperature of 500°C, to form a GaN low temperature buffer layer 102.

According to the arrangement, a high quality film can be deposited under conditions containing hydrogen. When an atmosphere, containing only or at least a nitrogen material, is employed as a cooling atmosphere after the growth, a low resistance p-type III nitride can be obtained, and a low resistance p-type electrode can be formed without going through by way of an anneal process.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-134416

(P2002-134416A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.

識別記号

FI

テグト\* (参考)

H01L 21/205

H01L 21/205

4G077

C30B 25/02

C30B 25/02

Z 5F045

29/38

29/38

D 5F073

H01S 5/323

H01S 5/323

審査請求 未請求 請求項の数10 OI (全10頁)

(21) 出願番号 特願2000-319949 (P2000-319949)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000.10.19)

(71) 出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 三樹 剛

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 岩田 浩和

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 龜山 正二

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 p型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子

(57) 【要約】

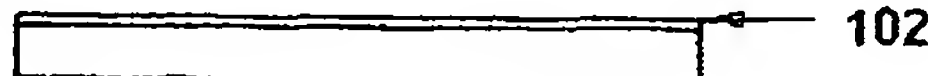
【課題】 同時ドーブによるp型ドーパントの取り込みサイトの安定化を最大限生かしたp型3族窒化物の結晶成長方法を得る。

【解決手段】 良く洗浄したサファイア基板101を反応容器内のサセプターに固定する。容器内を真空排気後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングを行う。その後、基板温度500℃、Ga源としてTMG30μmol/min、N源としてアンモニア2LM、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>15LMとH<sub>2</sub>5LMを供給し、Ga<sub>2</sub>N低温パツファ層102を成膜した。本構成により、水素を含む条件で成膜することにより高品位の成膜が可能となり、成長後の冷却雰囲気を窒素原料のみ若しくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気とすることで、アニール工程を経ることなく、低抵抗なp型3族窒化物が得られるとともに、低抵抗なp型電極が形成可能となる。

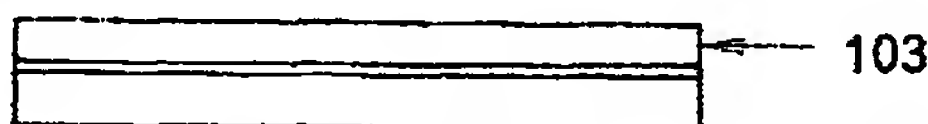
(a)



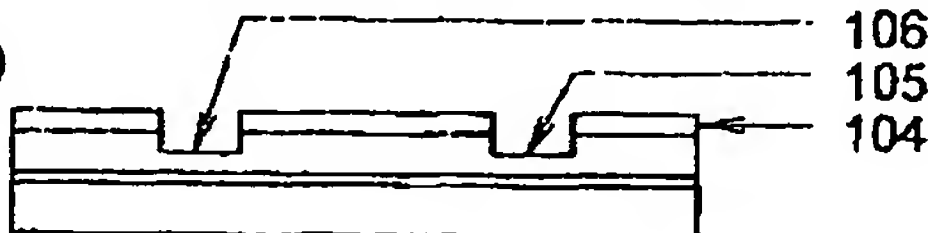
(b)



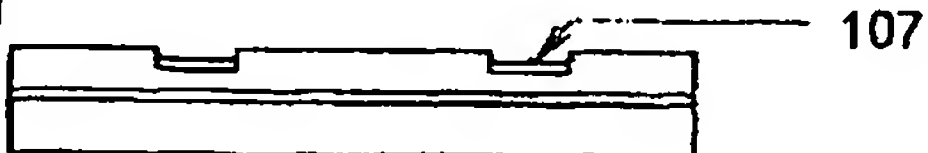
(c)



(d)



(e)



(2)

特開2002-134416

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物の結晶成長において、

前記3族窒化物を水素を含む雰囲気中で結晶成長後に、窒素原料のみもしくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で結晶成長温度から降温すること、

を特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法。

【請求項2】 結晶成長後の冷却雰囲気を構成する前記窒素原料が、少なくとも水素と窒素を含む窒素原料であること、

を特徴とする請求項1に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法。

【請求項3】 結晶成長後の冷却雰囲気を構成する前記窒素原料が、アンモニアであること、

を特徴とする請求項1または2に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法。

【請求項4】 前記p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物の製造方法において、

前記3族窒化物の結晶成長終了後に該3族窒化物の表面層の全部あるいは一部を除去すること、

を特徴とするp型3族窒化物の製造方法。

【請求項5】 前記除去する3族窒化物の表面層の厚さが表面から0.5 $\mu$ m以上であること、

を特徴とする請求項4に記載のp型3族窒化物の製造方法。

【請求項6】 前記p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物の製造方法において、

前記3族窒化物上に少なくとも1層以上の3族窒化物積層構造を形成することにより前記3族窒化物をp型3族窒化物とすること、

を特徴とするp型3族窒化物の製造方法。

【請求項7】 3族窒化物積層構造の厚さを0.5 $\mu$ m以上とすること、

を特徴とする請求項6に記載のp型3族窒化物の製造方法。

【請求項8】 結晶成長後、窒素原料のみもしくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で結晶成長温度から降温すること、

を特徴とする請求項4から7のいずれかに記載のp型3族窒化物の製造方法。

【請求項9】 前記p型ドーパントがMgであることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載のp型3族窒化物の結晶製造方法。

【請求項10】 前記p型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法を用いて形成されたことを特徴とする請求項1から9の何れかに記載の半導体素子。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、p型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子に関し、例えば、光通信用半導体レーザー、光ディスク用光源として適用されるp型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、p型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子は一般に、半導体発光素子用エピタキシャル膜のp型導電性に関する結晶成長方法、製造方法および半導体素子へ適用される。

【0003】近年、光ディスクの大容量化に代表される短波長半導体レーザーのニーズの高まりにより、発振波長635～650nmの赤色可視光半導体レーザーによるDVD規格に続く、次世代高密度ディスク規格用光源として、GaN系材料による青紫半導体レーザーに期待が寄せられている。

【0004】この材料系の問題点として、格子整合する高品位のエピタキシャル成長用基板が存在しないことが挙げられるが、サファイア基板上への低温バッファの成膜などのブレイクスルーにより、高輝度の青及び緑LEDの量産の成功に続き、発振波長400nmの青紫半導体レーザーの上位位置にこぎ着けるにいたっている。

【0005】GaN系材料においては他のワイドギャップ材料同様にp型、若しくはn型のいずれか一方の導電性は容易に得られるが、他方の導電性を得ることが難しいという性質を持っている。このため、GaN系においてはn型は容易に得られるものの、p型は例えばMgをドーパントとしてドーブしてもas grownでは活性化せず低抵抗なp型膜は得られなかった。

【0006】当初、MOCVD法により成膜したp型不純物をドーブしたGaN膜中のp型不純物の不活性化の原因は、Si、GaAs等の不純物における水素による不活性化と同様のメカニズムで起こると考えられ、この問題を解決するため、様々なアニール法や成長後のチャンバー内の雰囲気調整によるp型ドーパントの活性化のアイデアが開示されている。

【0007】（従来技術例1）たとえば、特開平2-257679号によれば、GaN膜中のp型不純物の活性化方法として、GaN膜表面への電子線の照射による方法が開示されている。この方法によれば、電子線の進入深さに相当する膜厚の活性化が可能とされているが、膜全面の電子線による走査が必要となる。

【0008】（従来技術例2）また、特許第2540791号によれば、窒素等不活性ガス雰囲気中でのアニールによるアクセプターの活性化の技術が開示されている。この方法によれば、気相法によりサファイア基板上に成膜した、p型不純物をドーブしたGaN膜を、窒素雰囲気中で400℃以上でアニールすることによりアクセプターが活性化するとしている。

(3)

特開2002-134416

【0009】（従来技術例3）さらに、特開平11-145518号によれば、酸化雰囲気中でのアニールにより、GaN膜中からの水素の引き抜きが促進され熱処理温度の低温化が可能であるとしている。この方法では、p型GaN層上に蒸着したCo膜とp-GaN界面において、酸化雰囲気下でCoの酸化とGaN中の水素による還元によりGaN中からの水素の引き抜きが促進され、結果としてp-GaN中のp型不純物が活性化されるとしている。

【0010】（従来技術例4）この他、特開平8-125222号によれば、結晶成長終了後の冷却雰囲気を水素を含まない雰囲気や不活性ガス雰囲気とすることにより、低抵抗な膜が得られるとしている。

【0011】（従来技術例5）一方、特開平10-101496号によれば、上記のp型ドーパントの活性化の上限は、Mgに代表されるp型ドーパントを単独ドーブしようとしたために、ドーブ濃度が $10^{18}\text{cm}^{-3}$ を超えるとGa位置を占めていたMgが格子間位置に移り、ドナーとなり、結果として、格子間位置に移りドナーとなったMgが、Ga位置のアクセプターのMgを相殺する補償機構が働いているため存在するとしている。

【0012】この解決方法として、p型不純物であるMgあるいはBeと同時にn型不純物であるSiあるいはOを2:1の比率でドーブすることにより、p型不純物2原子とn型不純物1原子よりなるクラスターを形成することにより、アクセプターの取り込み位置が安定化するとしている。結果として、クラスターが取り込まれることにより、取り込まれるドナー1原子分の補償効果も含め、1つのクラスターが取り込まれることにより1つの安定なアクセプターが得られるとしている。

【0013】（従来技術例6）また、特開平10-164829号には、p型ドーパントを酸素と同時ドーブすることにより、格子間位置のp型ドーパントが酸素により置き換えられることにより、p型ドーパントがGa位置に入りやすくなり、さらにアニールにより結晶中のp型ドーパントの活性化を阻害している水素を取り除くことにより、結果としてp型ドーパント単独でのドーブとアニールによるp-GaN膜よりも高いキャリア濃度を得ることができるとしている。

【0014】その他の従来技術例として、p型3族窒化物半導体の結晶成長方法および半導体装置は、p型ドーパントと水素の両方を含む3族窒化物半導体膜中の水素濃度の分布が、膜表面が最も高く、膜の内部へと濃度勾配を持つことに着目し、最表面の水素濃度の高い部分を除去する、あるいは、3族窒化物半導体表面に3族窒化物半導体積層構造を設けることにより、3族窒化物半導体表面の水素濃度を低減し、低抵抗な3族窒化物半導体を得る成長方法、および、水素ガスを含む雰囲気中p型ドーパントをドーブした3族窒化物半導体を成長後、窒素原料のみもしくは窒素原料を含む雰囲気中で成長温度か

ら降温し、低抵抗な3族窒化物半導体を得る結晶成長方法がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上の従来例1から4に述べた、GaN膜中に取り込まれた水素によるp型ドーパントの不活性化を、電子線による励起（従来技術例1）、熱的励起（従来技術例2）、酸化還元反応に基づく化学反応（従来技術例3）および成長後の冷却雰囲気による活性化の促進（従来技術例4）のいずれの方法により活性化しようとしても、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ のオーダーが得られるキャリア濃度が上限である。このp型GaNのキャリア濃度の上限が、p型GaN層へのオーミック電極形成を困難なものとしており、かつ、デバイス化した場合のキャリアの注入効率を低下させる最大の要因となっている。

【0016】p型ドーパントが単独ドーブされたGaN中のp型ドーパントの水素による不活性化は、電子線による励起（従来技術例1）、熱的励起（従来技術例2）、酸化還元反応に基づく化学反応（従来技術例3）、成長後の冷却雰囲気による活性化の促進（従来技術例4）のいずれの方法により活性化しても $10^{17}\text{cm}^{-3}$ のオーダーが得られるキャリア濃度の限界で、p型電極の接触抵抗は十分に低いものが得られていない。

【0017】また、熱処理を伴うものは、不活性ガス雰囲気かつ高温に曝されることにより、GaN表面の解離が進み、表面抵抗が上がるなど特性劣化の問題がある（従来技術例2、4）。

【0018】これに対し、p型ドーパントであるMgとn型ドーパントであるSiを同時ドーブした場合には、Mgの取り込みサイトは安定化するが、MO-CVD法で作成した膜中では取り込まれた水素により、Mgは不活性化されている（従来技術例4）。

【0019】また、同時ドーブしたGaN膜をアニールにより活性化した場合には、膜中の水素の排出により活性化は認められるが、不活性ガス中でのアニールによる表面劣化や、アニール後も膜中の水素の濃度分布は、膜表面が最も高いことなどの原因によりp型電極の特性は十分ではない（従来技術例5）など、未だ同時ドーブによるp型ドーパントの取り込みサイトの安定化を最大限生かしたドーパントの活性化方法は得られていない。

【0020】本発明は、同時ドーブによるp型ドーパントの取り込みサイトの安定化を最大限生かしたp型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子を提供することを目的とする。

【0021】さらに詳述すれば、本発明の目的は、同時ドーピングによるGaサイトを占めるp型ドーパントの増加の効果を最大限生かす、p型ドーパントの活性化率の向上方法の具体的手段を提供することにある。

【0022】請求項1から9に記載の発明は、同時ドーピングによるGaサイトを占めるp型ドーパントの増加



(4)

特開2002-134416

の効果をも最大限生かす、p型ドーパントの活性化率向上の具体的手段を提供することを目的としている。

【0023】請求項10に記載の発明は、請求項1から9に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法を用いて半導体素子を形成することにより高性能の半導体素子を得ることを目的としている。

【0024】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため、請求項1に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物の結晶成長において、3族窒化物を水素を含む雰囲気中で結晶成長後に、窒素原料のみもしくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で結晶成長温度から降温することを特徴としている。

【0025】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法において、結晶成長後の冷却雰囲気を構成する窒素原料が、少なくとも水素と窒素を含む窒素原料であることを特徴とする。

【0026】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法において、結晶成長後の冷却雰囲気を構成する窒素原料が、アンモニアであることを特徴とする。

【0027】請求項4に記載の発明のp型3族窒化物の製造方法は、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物の製造方法において、3族窒化物の結晶成長終了後に該3族窒化物の表面層の全部あるいは一部を除去することを特徴とする。

【0028】請求項6に記載の発明は、請求項4に記載のp型3族窒化物の製造方法において、除去する3族窒化物の表面層の厚さが表面から0.5 $\mu$ m以上であることを特徴とする。

【0029】請求項6に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法は、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物の製造方法において、3族窒化物上に少なくとも1層以上の3族窒化物積層構造を形成することにより3族窒化物をp型3族窒化物とする。

【0030】請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の3族窒化物の結晶製造方法において、3族窒化物積層構造の厚さを0.5 $\mu$ m以上とすることを特徴とする。

【0031】請求項8に記載の発明は、請求項4から7のいずれかに記載のp型3族窒化物の結晶製造方法において、結晶成長後、窒素原料のみもしくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で結晶成長温度から降温することを特徴とする。

【0032】請求項9に記載のp型3族窒化物の結晶製造方法は、請求項1から8のいずれかに記載のp型3族窒化物の結晶成長方法または結晶製造方法において、p型ドーパントがMgであることを特徴とする。

【0033】請求項10に記載の半導体素子は、請求項

1から9のいずれかに記載の3族窒化物の結晶成長方法および製造方法を用いて形成されたことを特徴とする。

【0034】

【発明の実施の形態】次に添付図面を参照して本発明によるp型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子の実施の形態を詳細に説明する。図1から図4を参照すると本発明のp型3族窒化物の結晶成長方法および製造方法、並びに半導体素子の一実施形態が示されている。

【0035】(1) 請求項1の構成・動作

請求項1の発明は、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーブした3族窒化物1の成長において、3族窒化物1を水素を含む雰囲気中で成長後、窒素原料のみ若しくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で成長温度から降温することを特徴とする、p型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0036】本発明のp型3族窒化物の結晶成長方法は、まず、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントを同時ドーブした3族窒化物を水素を含む雰囲気中で成長させている。ここで述べる、同時ドーブするn型ドーパントとは、具体的にはSi、C、O、Ge、S、Se、Te等3族窒化物中でn型ドーパントとして振舞う不純物を指している。また、成長雰囲気を水素を含む雰囲気とすることで、不活性ガス雰囲気での成長に比較し高品位な3族窒化物が得られる。

【0037】同時ドーブの効果を、GaN結晶を例に説明すると、p型ドーパントとしてMgを、同時ドーブするドーパントとしてSiをドーピングした場合、p型ドーパントであるMg 2原子とn型ドーパントであるSi 1原子でクラスターを形成することにより、p型ドーパントであるMgの取り込みサイトが安定化する。p型ドーパント2原子が安定化することにより、n型ドーパント1原子分の補償効果も含め、1つのクラスターが形成されることにより、正味1つの安定なアクセプターが得られる。しかし、現実には、取り込みサイトは安定化しても、雰囲気中の水素によりアクセプターが不活性化されており、as grownでは低抵抗な膜は得られていない。

【0038】本発明では、成膜後の冷却雰囲気を、窒素原料のみ若しくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気としている。本発明で用いる冷却雰囲気は、以下のような理由によりp型ドーパントの活性化を助けられていると考えられる。

【0039】冷却中にチャンバー内に供給される窒素原料の大部分は未分解で、サセプターを含む基板近傍でのみ熱分解は起こっている。従って、チャンパー内の雰囲気は未分解の窒素原料若しくは未分解の窒素原料を含む雰囲気が支配的で、冷却中に水素が膜中に拡散することを防いでいる。また、サセプターを含む基板近傍では、熱分解された窒素原料が窒素源として働くため、試料表面での窒素の解離による分解反応を防いでいる。結果と

(5)

特開2002-134416

してp型ドーパントの活性化率の高い、即ち低抵抗のp型3族窒化物を得ることができる。

【0040】同時ドーピングによるp-GaN成長の一例である実施例1を用いて本発明の構成を説明する。まず、良く洗浄したサファイア基板101を反応容器内のサセプターに固定する。容器内を真空排気後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングを行う。その後、基板温度500℃、Ga源としてTMG30μmol/min、N源としてアンモニア2LM、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>15LMとH<sub>2</sub>5LMを供給し、GaN低温バッファ層102を成膜した。

【0041】Ga源を停止後、1050℃に昇温し、Ga源としてTMG30μmol/min、p型ドーパントのMg源としてEtCp<sub>2</sub>Mgを0.07μmol/minを、同時ドーピングするドーパントとしてSiを、50ppm希釈のモノシランで3μmol/min供給し、MgとSiの同時ドーピングGaN層103を2μm成長させた。Ga源、Mg源およびSi源を供給停止後、キャリアガスの内水素を供給停止し、N源としてのアンモニアのみを10LMに増加したガス流中で室温まで冷却し、取り出した。

【0042】SIMSによる分析によれば、本発明のp-GaN層表面の水素は、従来のMOCVD法により成膜したp-GaNよりも低く、キャリア濃度の測定の結果、10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>を超えるp型GaNが得られ、同時ドーピングの効果を生かすものとなっている。

【0043】上記の実施例1は、本発明の実施形態の一例であり、p-GaNに限定されることなく広くp型3族窒化物に応用可能で、また、実施例1で示した冷却中の雰囲気は一例であり、上記の条件に限るものではない（本実施例では、冷却雰囲気はアンモニアのみで構成されているが、アンモニアを含む、例えば窒素との混合雰囲気でも低抵抗のp型3族窒化物が得られる）。p型ドーパントおよび同時ドーピングするドーパントも上記実施例以外の構成をとることが可能である。

【0044】（2）請求項2の構成・動作  
請求項1に記載の結晶成長方法において、結晶成長後の冷却雰囲気を構成する窒素原料が、少なくとも水素と窒素を含む窒素原料であることを特徴とする、p型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0045】請求項2の発明は、成長時には水素雰囲気中で、高品位3族窒化物膜を成膜し、冷却雰囲気が少なくとも水素と窒素を含む窒素原料のみ、若しくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気としている。

【0046】雰囲気の動きは、以下のように考えられる。チャンパー内の雰囲気は、窒素原料が、基板近傍でのみ熱分解するので、チャンパー内に供給される窒素原料若しくは窒素原料を含む雰囲気が支配的である。また、基板近傍においては、窒素原料は、熱分解により活性な窒素と水素を供給する。供給された活性な窒素は、

3族窒化物表面の窒素の解離による分解を防止し、活性な水素は原料中のアルキル基の分解を促進し、また、結晶表面の吸着物質のクリーニング効果などの働きがあり、結果として高品位の膜が得られる。

【0047】水素は、供給された原料の分解により生成され、基板近傍においてのみ存在する。従って、水素は速やかに雰囲気中に拡散し、膜中への水素の拡散が抑制される。結果として、高品位かつ水素によるp型ドーパントの不活性化の影響のないp型3族窒化物が得られる。また、窒素原料は、成膜中と冷却途中で異なる窒素原料を用いることも可能である。

【0048】ここで述べる少なくとも水素と窒素を含む窒素原料とは、アンモニア以外にも、モノメチルヒドリン等の窒素原料が広く用いることができる。また、これらの窒素原料と窒素等の混合ガス雰囲気での冷却が可能なのはいうまでもない。

【0049】（3）請求項3の構成・動作  
請求項1から2に記載の結晶成長方法において、結晶成長後の冷却雰囲気を構成する窒素原料が、アンモニアであることを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0050】冷却中のアンモニアの動きは、以下のように考えられる。アンモニアは、高温領域での熱分解により活性な窒素と水素を供給し、活性な窒素は、3族窒化物の窒素の解離による分解を抑制し、活性な水素は、表面に吸着したアルキル基の分解を促進する。冷却過程では、徐々に分解率が下がり、基板近傍の水素濃度も下がる。冷却過程初期のアンモニアが分解する高温状態は比較的短時間であり、かつ、水素は基板近傍にのみ存在し速やかに雰囲気中に拡散するため、他の窒素原料に比べ少なく、結果として、高品位かつ水素によるp型ドーパントの不活性化の影響が他の窒素原料を用いた場合に比べより少ない低抵抗なp型3族窒化物が得られる。

【0051】（4）請求項4の構成・動作  
請求項4の発明は、請求項1から3のp型3族窒化物半導体の結晶成長方法と異なる別の方法で、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントをドーピングした3族窒化物2の結晶成長方法において、3族窒化物2の結晶成長終了後、その表面層の全部あるいは一部を除去することを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0052】本発明のp型3族窒化物の結晶成長方法は、まず、p型ドーパントと同時に少なくとも1種のn型ドーパントを同時ドーピングした3族窒化物に成長させている。例えば、GaN結晶を例に説明すると、p型ドーパントとしてMgを、同時ドーピングするドーパントとしてSiをドーピングすることで、p型ドーパントであるMg2原子とn型ドーパントであるSi1原子でクラスターを形成することにより、p型ドーパントであるMgの取り込みサイトが安定化する。p型ドーパント2原子が

(6)

特開2002-134416

安定化することにより、 $n$ 型ドーパント1原子分の補償効果も含め、1つのクラスターが形成されることにより、正味1つの安定なアクセプターが得られる。

【0053】しかし、現実には、取り込みサイトは安定化しても、雰囲気中の水素によりアクセプターが不活性化されており、*as grown*では低抵抗な膜は得られていない。膜中の水素の分布は、SIMSによる分析によれば膜表面で濃度が高く、膜中では低いという濃度分布を持っている。

【0054】このような、*as grown*での膜中の水素の分布に鑑み、膜表面の高濃度に水素を含む部分を全面若しくは電極形成部分を含む一部について除去し、水素濃度の低い部位を表面に露出させることで、低抵抗な電極が形成可能となり、結果として低抵抗な $p$ 型3族窒化物結晶が得られることを見いだした。以上、 $GaN$ に、 $p$ 型ドーパントとして $Mg$ を、同時ドーピングする $n$ 型不純物に $Si$ をドーピングした例を用い本発明の構成を説明したが、本発明は広く $p$ 型3族窒化物結晶への $p$ 型ドーピングに応用可能で、3族窒化物結晶と $p$ 型ドーパントおよび同時ドーピングするドーパントの組み合わせは上記の例に限定されるものではない。

【0055】(6) 請求項5の構成・動作

請求項5の発明は、請求項4に記載の結晶成長方法において、除去する3族窒化物2の厚さが表面から0.5 $\mu m$ 以上であることを特徴とする $p$ 型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0056】本発明の構成を、 $p-GaN$ の製造法である実施例2を図1を用いて説明する。

(a) まず、良く洗浄したサファイア基板101を反応容器内のサセプターに固定する。容器内を真空排気後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングを行う。

【0057】(b) その後、基板温度500℃、 $Ga$ 源として $TMG$ 30 $\mu mol/min$ 、 $N$ 源としてアンモニア2LM、キャリアガスとして $N_2$ 15LMと $H_2$ 5LMを供給し、 $GaN$ 低温バッファ102を成膜した。

【0058】(c)  $Ga$ 源を停止後、1050℃に昇温し、 $Ga$ 源として $TMG$ 30 $\mu mol/min$ 、 $p$ 型ドーパントの $Mg$ 源として $EtCp_2Mg$ を0.07 $\mu mol/min$ を、同時ドーピングするドーパントとして $Si$ を、50ppm希釈のモノシランで3 $\mu mol/min$ 供給し、 $Mg$ と $Si$ の同時ドーブ $GaN$ 層103を2 $\mu m$ 成長させた。 $Ga$ 源、 $Mg$ 源および $Si$ 源を供給停止後、室温まで冷却し、取り出した。同時ドーブした $GaN$ 層103表面をテスターで測定したところ導通はなかった。

【0059】(d) 取り出した基板に、電極パターンをポジレジスト104によりパターンニングを施し、 $RIE$ により塩素ガスを用いて同時ドーブ $GaN$ 層103表面を0.5 $\mu m$ エッチングした。露出した $GaN$ 層103のエッチング面105、106間の導通をテスター

で調べると導通があり、低抵抗の $p$ 型になっていることがわかった。

【0060】(e) エッチングした $GaN$ 層103面に $Ni/Au$ 電極107を成膜、500℃、5minでのアニールにより低抵抗の $p$ 型電極が形成された。以上、本発明の構成を $p-GaN$ 層の作製の実施例を用いて説明した。本発明は、 $GaN$ に限らず、他の $p$ 型3族窒化物および同時ドーピングによる構成も可能である。

【0061】(6) 請求項6の構成・動作

請求項6の発明は、 $p$ 型ドーパントと同時に少なくとも1種の $n$ 型ドーパントをドーブした3族窒化物2の結晶成長方法において、3族窒化物2上に少なくとも1層以上の3族窒化物積層構造1を形成することにより3族窒化物2を $p$ 型3族窒化物とする $p$ 型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0062】請求項6を、同時ドーピングによる $p-GaN$ 成長の実施例3を図2を用いて構成を説明する。まず、良く洗浄したサファイア基板201を反応容器内のサセプターに固定する。容器内を真空排気後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングを行う。その後、基板温度500℃、 $Ga$ 源として $TMG$ 30 $\mu mol/min$ 、 $N$ 源としてアンモニア2LM、キャリアガスとして $N_2$ 15LMと $H_2$ 5LMを供給し、 $GaN$ 低温バッファ層202を成膜した。 $Ga$ 源を停止後、1050℃に昇温し、 $Ga$ 源として $TMG$ 30 $\mu mol/min$ 、 $p$ 型ドーパントの $Mg$ 源として $EtCp_2Mg$ を0.07 $\mu mol/min$ を、同時ドーピングするドーパントとして $Si$ を、50ppm希釈のモノシランで3 $\mu mol/min$ 供給し、 $Mg$ と $Si$ の同時ドーブ $GaN$ 層203を2 $\mu m$ 成長させた。

【0063】 $Mg$ 源を供給停止し、同時ドーピング層の上に、 $non-GaN$ 層204を1 $\mu m$ 成長した後、 $Ga$ 源および $Si$ 源を供給停止後、室温まで冷却し、取り出した。SIMSによる分析によれば、 $non-GaN$ 層204の下部に位置する $p-GaN$ 層203の水素は $p-GaN/non-GaN$ 界面から低く一定で、 $non-GaN$ 層204をエッチングし測定した結果、キャリア濃度が $10^{18}cm^{-3}$ を超える $p$ 型 $GaN$ が得られた。

【0064】上記の実施例3は、本発明の実施形態の1例であり、 $p-GaN$ に限定されることなく広く $p$ 型3族窒化物に応用可能で、3族窒化物2上の3族窒化物積層構造1は、多層構造であっても良く、また、 $p$ 型ドーパントおよび同時ドーピングするドーパントも上記実施例以外の構成をとることが可能である。

【0065】(7) 請求項7の構成・動作

請求項7の発明は、請求項6に記載の結晶成長方法において、3族窒化物積層構造1の厚さを0.5 $\mu m$ 以上とすることを特徴とする $p$ 型3族窒化物の結晶成長方法である。



(7)

特開2002-134416

【0066】本発明は、実施例3に一例を示すのと同様に、p型ドーパントと同時にSi等をドーピングした3族窒化物2上に、3族窒化物積層構造1の成膜している。3族窒化物積層構造1の厚さを変えた試料のSIMSによる水素濃度の分析によれば、3族窒化物積層構造1が0.5 $\mu$ mを超える厚さである場合には、3族窒化物2中の水素濃度は、3族窒化物積層構造1との界面からほぼ一定の低濃度である。また、3族窒化物積層構造1をエッチングにより除去後、キャリア濃度を測定し、 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ を超えるp型Ga<sub>0.9</sub>Nがえられることが確認された。本発明は、p-GaNに限定されることなく広くp型3族窒化物に応用可能で、3族窒化物2上の3族窒化物積層構造1は、多層構造であっても良く、また、p型ドーパントおよび同時ドーピングするドーパントも上記以外の多様な構成をとることが可能である。

【0067】(8)請求項8の構成・動作  
請求項8に記載の発明は、請求項4から7に記載の結晶成長方法において、結晶成長後、窒素原料のみもしくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で成長温度から降温することを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法である。

【0068】本発明は例えば、実施例2および3に示す結晶成長工程において、成長後の冷却中の雰囲気が、実施例1で示したような、窒素原料であるアンモニア100%の雰囲気下であるか、あるいは、窒素原料であるアンモニアとキャリアガスでかつ不活性ガスである窒素の混合雰囲気であることを特徴としている。

【0069】請求項4から7に記載の結晶成長方法における、同時ドーピングしたp型3族窒化物2中の水素濃度を下げるための構成は、成長時と冷却時の雰囲気を特に変えることなく成長するため、冷却時に雰囲気中からの膜中への水素の拡散があることを前提に、水素濃度の高い部分を除去あるいは上部に積層構造を設けることにより回避している。

【0070】これに加えて、窒素原料のみ若しくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で成長温度から降温すれば、基板近傍を除くチャンバー内は未分解の窒素原料若しくは窒素原料を含む雰囲気であり、基板近傍は、高温での窒素原料分解により生じる活性な窒素と水素を含み、窒素は3族窒化物膜の窒素の解離を抑制し、水素は基板近傍のみに存在し速やかに気相中に拡散する。このため、その影響を受けるのは表面のみであることから、冷却時の膜中への水素の拡散をコントロールすることができ、結果として、除去する表面層の厚さが薄くても、あるいは、上部に成長する積層構造の必要膜厚が薄くても、低抵抗のp型3族窒化物が得られた。

【0071】(9)請求項9の構成・動作  
請求項9に記載の発明は、請求項1から8に記載の結晶成長方法において、p型ドーパントがMgであることを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法である。実施

例1から3に示したように、p型ドーパントとしてMgを用いることにより低抵抗のp型3族窒化物が得られた。

【0072】(10)請求項10の構成・動作  
請求項10に記載の発明は、請求項1から9に記載の3族窒化物の結晶成長方法を用いて形成された半導体素子である。

【0073】本発明による半導体レーザー素子構造の第一の例である実施例4を、図3を用いて説明する。実施例4は、請求項1から9の3族窒化物の結晶成長方法をp-GaNおよびp-AlGa<sub>0.1</sub>N膜に用いた半導体レーザーの一例である。素子はMO-CVD法により、サファイア基板301にGa<sub>0.9</sub>Nバッファ層302を介して、n-GaNコンタクト層303、n-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラック防止層304、n-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層305、n-GaNガイド層306、活性層としてIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N2周期よりなるDQW構造307、MgとSiを同時ドーピングしたp-GaNガイド層308、同じくMgとSiを同時ドーピングしたp-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層309、およびMgとSiを同時ドーピングしたp-GaNコンタクト層310の順に成膜され、窒素原料であるアンモニアと不活性ガスである窒素の混合雰囲気中で冷却し、ドライエッチングによるリッジ形成後、p型電極用メタル313を電流収束用のSiO<sub>2</sub>絶縁層311の開口部に成膜している。

【0074】また、n型電極メタル312は、ドライエッチングによりn-GaNコンタクト層303を露出し、電流収束用のSiO<sub>2</sub>絶縁層311の開口部に成膜している。本実施例では、p型コンタクト層に本発明を用いることで、低抵抗なコンタクト層が得られ、本コンタクト層上に形成することで低抵抗なp型電極が得られた。また、p型領域全体に本発明を用いることにより、p型電極を含むp型領域全体が低抵抗化し、p型電極付近で消費されていた電力が削減され、発熱量が少ない、安定動作と長寿命化を特徴とする半導体レーザー素子が得られた。本発明は、発光素子の構造および製造方法に限定されるものではない。

【0075】本発明による半導体レーザー素子構造の第二の例である実施例5を、図4を用いて説明する。実施例5は、請求項1から9のp-GaN膜をp-GaNコンタクト層に用いた半導体レーザーである。素子はMO-CVD法により、サファイア基板401にGa<sub>0.9</sub>Nバッファ層402を介して、MgとSiを同時ドーピングしたp-GaNコンタクト層403、p-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラック防止層404、p-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層405、p-GaNガイド層406、活性層としてIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N2周期よりなるDQW構造407、n-GaNガイド層408、n-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層409、n-G



(9)

特開2002-134416

設けることが可能になり、結果として、低抵抗なp型3族窒化物を得ることができる。

【0083】(7)請求項7に対応する作用効果  
請求項7の発明は、請求項6に記載の結晶成長方法において、3族窒化物積層構造1の厚さを0.5 $\mu$ m以上とすることを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法で、請求項6の発明において、3族窒化物積層構造1の厚さを0.5 $\mu$ m以上とすることにより、3族窒化物2を表面から0.5 $\mu$ mの水素濃度の高い領域の下とすることができ、結果として、低抵抗なp型3族窒化物層を得ることができる。

【0084】(8)請求項8に対応する作用効果  
請求項8に記載の発明は、請求項4から7に記載の結晶成長方法において、結晶成長後、窒素原料のみもしくは少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で成長温度から降温することを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法で、請求項4から7に記載の結晶成長方法は、p型3族窒化物中の水素の深さ方向の分布に着目し、水素濃度の高い表面付近を除去、あるいは上部に3族窒化物積層構造を設けることにより、p型3族窒化物から水素濃度の高い部位を除いている。

【0085】p型3族窒化物の結晶成長後の冷却雰囲気を、窒素原料のみ若しくは窒素原料を少なくとも含む雰囲気とすることにより、冷却中の冷却雰囲気からの水素の拡散を防ぐことができ、請求項4および5の水素濃度の高い表面付近を除去する成長方法に用いた場合には、表面の水素濃度が下がるとともに膜中への深さ方向の水素濃度の分布が緩和されるため、除去する部位の厚さが薄くなり、プロセスや素子設計の自由度が大きくなるとともに、より低抵抗なp型3族窒化物を得ることができる。

【0086】請求項6および7の3族窒化物積層構造を設ける方法に用いた場合には、3族窒化物積層構造表面の水素濃度が下がるとともに、3族窒化物積層構造中の水素濃度の分布が緩和されるため、3族窒化物積層構造の必要な厚さは薄くなり、結果として素子の構造やプロセスの自由度が上がる。

【0087】(9)請求項9に対応する作用効果  
請求項1から8に記載のp型3族窒化物の結晶成長方法において、p型ドーパントがMgであることを特徴とするp型3族窒化物の結晶成長方法で、p型ドーパントにMgを用い、同時ドーピングを行うことで、これまでの原料供給系を大きく変更することなく、同時ドーピングが導入可能であり、かつ、MOCVD法でのドーピングでは最もアクセプター準位の浅いドーパントである。また、Mgは3族窒化物における代表的なp型ドーパントであり、取り込み特性等が十分把握されていることも取り込み量比の制御の点でメリットがある。

【0088】(10)請求項10に対応する作用効果  
請求項10に記載の発明は、請求項1から9に記載の3

族窒化物の結晶成長法を用いて形成された半導体素子で、請求項1から9に記載の3族窒化物結晶は同時ドーブと成長後の冷却雰囲気を制御することにより、p型ドーパントの活性化率を上げた低抵抗のp型3族窒化物結晶であるので、この結晶を用いたp型領域は、低抵抗化しており、これを素子に採用することで電流注入効果の高い、高効率な素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のp型3族窒化物の結晶成長方法であり、第2の実施形態による一例を示す図である。

【図2】本発明の第3の実施形態によるp型3族窒化物の結晶成長方法の一例を示す図である。

【図3】本発明の第4の実施形態による半導体レーザ構造の一例を示す図である。

【図4】本発明の第5の実施形態による半導体レーザ構造の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 101 サファイア基板
- 102 GaN低温バッファ層
- 103 Mg、Si同時ドーブGaN層
- 104 ポジレジスト
- 105 エッチング面1
- 106 エッチング面2
- 107 Ni/Au電極
- 201 サファイア基板
- 202 GaN低温バッファ層
- 203 Mg、Si同時ドーブGaN層 (p型3族窒化物2)
- 204 non-GaN層 (3族窒化物積層構造1)
- 301 サファイア基板
- 302 GaNバッファ層
- 303 n-GaNコンタクト層
- 304 n-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラック防止層
- 305 n-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層
- 306 n-GaNガイド層
- 307 DQW活性層
- 308 p-GaNガイド層 (Mg、Si同時ドーブ)
- 309 p-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層 (Mg、Si同時ドーブ)
- 310 p-GaNコンタクト層 (Mg、Si同時ドーブ)
- 311 SiO<sub>2</sub>絶縁層
- 312 n型電極メタル
- 313 p型電極メタル
- 401 サファイア基板
- 402 GaNバッファ層
- 403 p-GaNコンタクト層 (Mg、Si同時ドーブ)
- 404 p-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラック防止層
- 405 p-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層

(10)

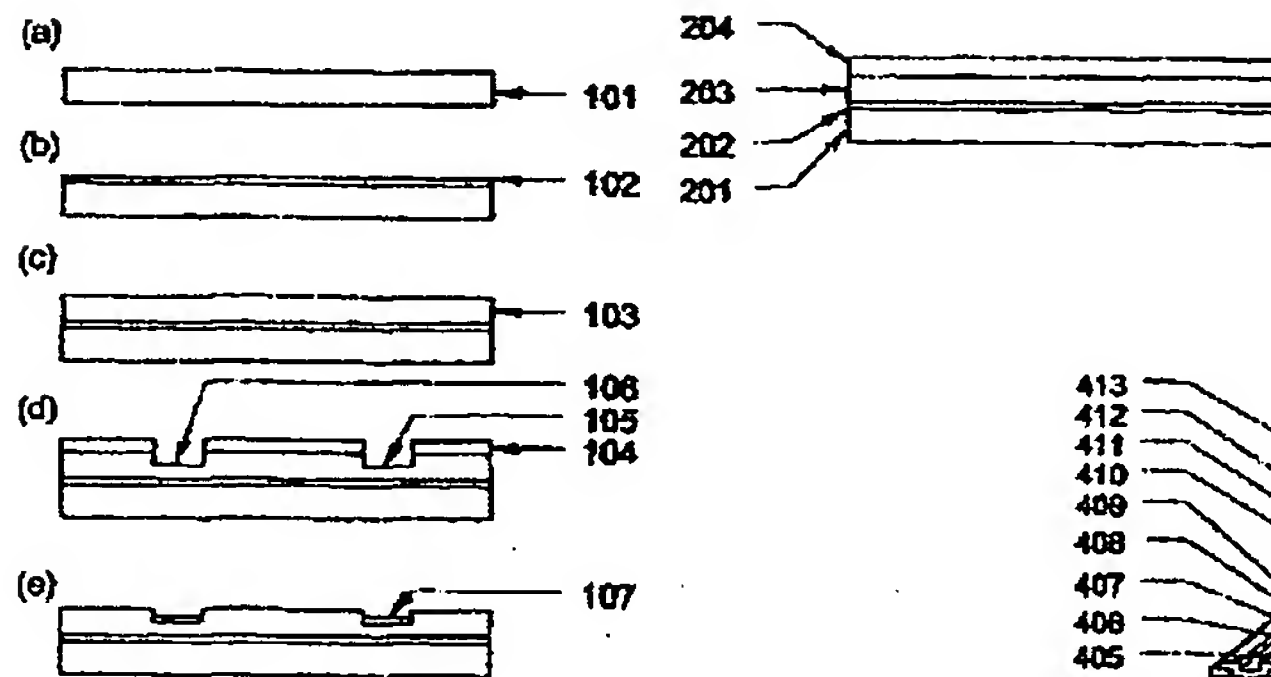
特開2002-134416

406 p-GaNガイド層  
 407 DQW活性層  
 408 n-GaNガイド層  
 409 n-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層

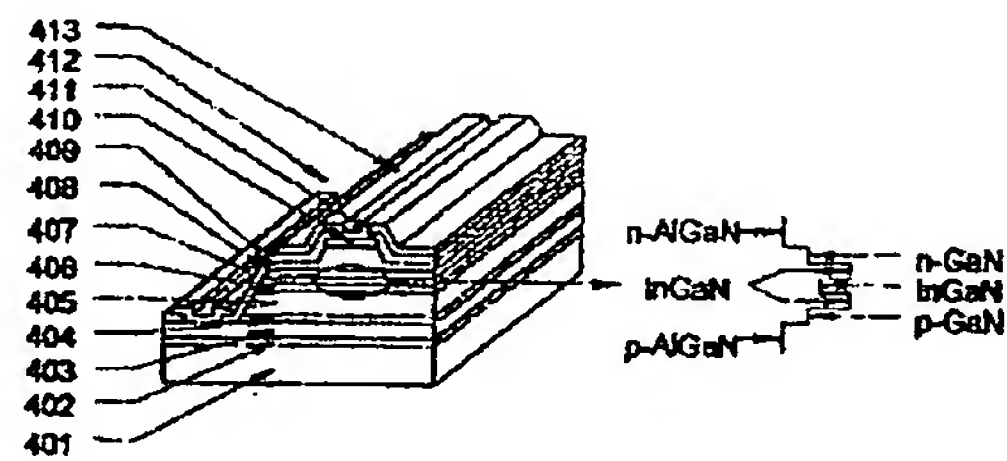
410 n-GaNコンタクト層  
 411 SiO<sub>2</sub>絶縁層  
 412 p型電極メタル  
 413 n型電極メタル

【図1】

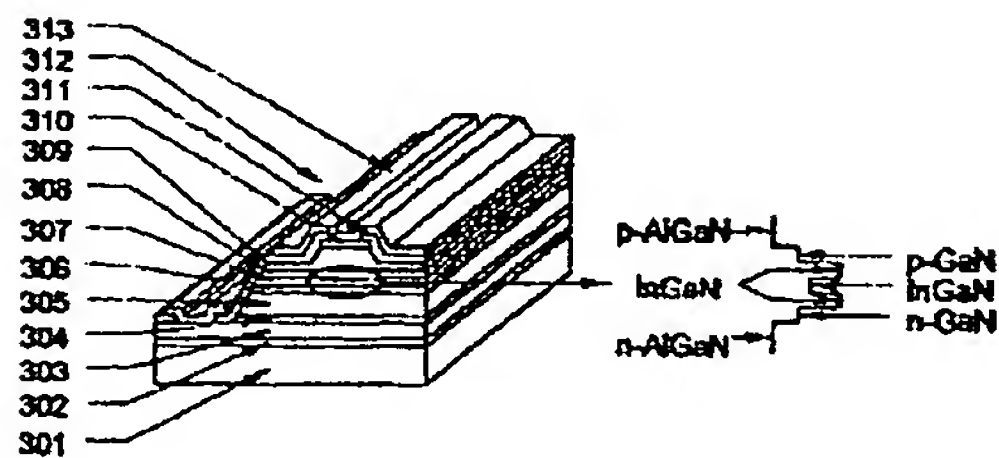
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DB08 EB01 ED06  
 EF03 HA02 TB05 TB13 TC02  
 TC03 TC13 TC19  
 5F045 AA04 AB14 AC08 AC12 AC19  
 AD07 AD08 AD14 AF07 BB04  
 CA12  
 5F073 AA74 BA01 BA06 CA07 CB05  
 DA05 DA24